

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/65

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behördeneigentlich

DT 27 08 267 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 08 267

21

Aktenzeichen:

P 27 08 267.3-44

22

Anmeldetag:

25. 2. 77

43

Offenlegungstag:

8. 9. 77

31

Unionspriorität:

32 33 31

25. 2. 76 USA 661212

54

Bezeichnung:

Thermisch stabile Polyurethan-Elastomere

71

Anmelder:

Uniroyal, Inc., New York, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.;
Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Mao, Chung Ling, Fairfield; O'Shea, Francis Xavier, New Haven;
Conn. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 27 08 267 A 1

2708267

Patentansprüche

1. Wärmestabiles Polyurethan-Elastomeres, g e k e n n -
z e i c h n e t durch ein Reaktionsprodukt von:
- (a) einem Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bis etwa 4000 und mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 bis 50 Gew.%;
 - (b) einem bepfropften Polyol vom Molekulargewicht von etwa 2500 bis etwa 4500, hergestellt durch in situ Polymerisation von äthylenisch ungesättigtem Monomermaterial in einem Glykol aus der durch (i) Poly(oxypropylen)glykol, (ii) Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit weniger als 15 Gew.% Oxyäthylengruppen und (iii) einer Mischung von Poly(oxypropylen)glykol und Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit weniger als 15 Gew.% Oxyäthylengruppen gebildeten Gruppe, wobei die Menge des polymerisierten Monomeren im bepfropften Polyol bei 5 bis 50 Gew.% liegt;
 - (c) Methylen-bis-(4-phenylisocyanat); und (d) 1,4-Butandiol; wobei das Verhältnis von (a)/(b) bei etwa 90/10 bis 10/90 (in Gewicht) liegt, das NCO/OH-Äquivalentverhältnis 0,95 bis 1,1 beträgt und das Molverhältnis von (d) zu (a) + (b) bei 6/1 bis 12/1 liegt und das Elastomere eine Härte von etwa 40 bis 55 Shore D eine Dehnung von mehr als 300 %, eine Zugfestigkeit von zumindest 210 kg/cm² und eine Form C Reißfestigkeit von zumindest 89,2 kg/cm aufweist und eine verbesserte Wärmebeständigkeit besitzt

709836/0767

ORIGINAL INSPECTED

entsprechend einer Fähigkeit zur Aufrechterhaltung von
zumindest doppelt soviel von der ursprünglichen Zugfestig-
keit (nach 20 Minuten bei 204,4°C) wie ein ähnliches
Elastomeres, bei dem (a) 10 % oder weniger Oxyäthylengrup-
pen enthält oder bei dem (a) fehlt.

2. Polyurethan-Elastomer nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das äthylenisch ungesättigte Material
in (b) durch eine Mischung von Styrol und Acrylnitril
gebildet wird, die jeweils in Mengen von 10 Gew.% an-
wesend sind.

3. Polyurethan-Elastomeres nach Anspruch 1 oder 2, ge-
kennzeichnet durch einen Oxyäthylengruppengehalt in (a)
von 30 bis 45 %.

4. Formkörper aus wärmebeständigem Polyurethan-Elasto-
meren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die bei einer Dik-
ke von 2,03 mm bei einem 8,04 kmh-Stoß bei -28,9°C
intakt bleiben und einen Durchhang von weniger als 5,04 cm
(beim O'S Wärmetest) ergeben.

709836/0767

TIEDTKE - BÜHLING - KINNE - GRUPE

2708267

· 3 ·

Patentanwälte:

Dipl.-Ing. Tiedtke
Dipl.-Chem. Bühling
Dipl.-Ing. Kinne
Dipl.-Ing. Grupe

**Bavariaring 4, Postfach 20 24 03
8000 München 2**

Tel.: (0 89) 53 96 53 - 56

Telex: 5 24 845 tipat

cable. Germaniapatent München

25. Februar 1977

B 7941

case F-5272

UNIROYAL, Inc.

New York ,U.S.A.

Thermisch stabile Polyurethan-Elastomere

Die Erfindung bezieht sich auf thermisch stabile
Polyurethan-Elastomere.

Flexible Außenkörperteile von Kraftfahrzeugen einschließlich von Teilen die zum energieabsorbierenden Stoßfängersystem gehören wie Visierschilde, Kotflügelverlängerungen und vollständige stirnseitige Front- und Heckenden erfordern ein Material mit einer besonderen Eigenschaftskombination: Das Material muß bei einem Stoß nachgeben und dann zur ursprünglichen Gestalt zurückkehren können. Es muß also elastomer sein. Ferner muß es eine Festigkeit besitzen, die sich durch hohe Zugfestigkeit und hohe Reißfestigkeit auszeichnet.

V

709836/0767

4.

Ferner soll es zwei weiteren Forderungen genügen:
Es muß dynamischen Stoßkräften bei $-28,9^{\circ}\text{C}$ widerstehen können und bei 121°C verformungsfest sein. Diese letztere Forderung ergibt sich aus den typischen Bedingungen unter denen angestrichene bzw. lackierte Teile getrocknet werden.

Eine Klasse von Materialien, die für diesen Zweck benutzt wurden, wird durch Polyurethan-Elastomere gebildet. Polyurethan-Elastomere sind "Block"-Typ Polymere, die durch Umsetzung eines polymeren Diols mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 5 000 mit einem Diisocyanat und einer niedermolekularen bifunktionellen Verbindung (üblicherweise als "Kettenverlängerer" bezeichnet) erhalten werden. Der Kettenverlängerer hat ein Molekulargewicht unter 500 und im allgemeinen unter 300.

Dem polymeren Diol wird der "weiche" Abschnitt des Elastomeren zugeschrieben, der dem Polymeren Elastizität und Weichheit bzw. Nachgiebigkeit verleiht. Typischerweise hat diese Komponente ein Molekulargewicht von etwa 1000 bis 2000 und kann durch ein Poly(alkylenäther)glykol wie Poly(tetramethylenäther)glykol oder Poly(oxypropylen)glykol, ein Polyesterdiol, ein Polycaprolactondiol oder Polybutadiendiol gebildet werden.

Eine andere Klasse von polymeren Diolen, die kürzlich

709836/0767

für die Anwendung in Polyurethan-Elastomeren beschrieben wurden, sind "bepfropfte" Polyole die durch in situ Polymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem Polyol erhalten werden. Diese Produkte werden in der US-PS 3 383 351 beschrieben. Unter den angegebenen geeigneten Polyolen finden sich Poly(oxypropylen)glykole und gemischte Poly(oxyäthylen)-poly(oxypropylen)glykole (Spalte 8, Zeilen 28 bis 30). Zu weiteren repräsentativen Patentschriften, in denen die Herstellung von bepfpften polymeren Polyolen und die aus diesen Polyolen hergestellten Polyurethane angegeben werden, gehören folgende:

In der US-PS 3 304 273 wird die Herstellung von zellförmigen Polyurethanen durch Umsetzung eines flüssigen polymeren Polyols mit einem organischen Polyisocyanat beschrieben.

Aus der US-PS 3 823 201 geht die Herstellung von hochstabilen Pfropf-Copolymerdispersionen und die Herstellung von flexiblen Polyurethanschäumen aus diesen bepfpften Polyolen hervor.

Die US-PS 3 523 093 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen. Eine ein flüssiges Polyol und ein vorgebildetes, normalerweise festes filmbildendes Polymermaterial umfassende Mischung wird zur Bildung von Polyurethanschäumen mit einem organischen Polyisocyanat umgesetzt.

.6.

Aus der US-PS 3 652 639 sind flüssige Pfropf-Copolymere bekannt, die durch die in situ Polymerisation von Acrylnitril in einem ungesättigten Polyol hergestellt werden; die gebildeten Polyurethanschäume besitzen eine verbesserte Belastbarkeit wie aus Spalte 5, Zeilen 30 bis 40 der US-PS hervorgeht.

Ein erheblicher Mangel der thermoplastischen Polyurethane auf der Basis von styrol-acrylnitril-befropften Poly(oxypropylen)glykolen mit 0 bis etwa 15 Gew.% Oxyäthylen-gruppen ist ihre thermische Instabilität bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen, die für die Fabrikation von Urethanen aus solchen Polyolen mit Molekulargewichten von 2000 oder höher angewandt werden.

Obgleich Polyurethan-Elastomere als Klasse eine ausgezeichnete Reißfestigkeit und Zugfestigkeit haben und so zubereitet werden können, daß der erforderliche Modul und die gewünschte Dehnung erzielt werden, können nicht alle Polyurethan-Elastomeren den beiden Forderungen der Tieftemperaturstoßfestigkeit und der Wärmeverformungsfestigkeit genügen. Tatsächlich sind Polyurethan-Elastomere auf der Basis von Poly(oxypropylen)glykol als dem polymeren Diol und 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer bislang wegen bestehender Mängel solcher Elastomere hinsichtlich der beiden Eigenschaften nicht für flexible Autokörperteile angewandt worden. Nach der allgemein

709836/0767

.7

herrschenden Meinung (N.E. Rustad und R.G. Krawiec, "Rubber Age", November 1973, Seiten 45-49) haben Elastomere auf der Basis von Poly(oxypropylen)glykolen schlechtere Tieftemperatureigenschaften als solche auf der Basis von Poly(tetramethylenäther)glykol, einem anderen Polyol, das in Polyurethan-Elastomeren angewandt wird, jedoch teurer ist. Eine bekannte Art und Weise zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften besteht in einer Erhöhung des Molekulargewichts des Polyols unter Konstanthaltung der Molverhältnisse der Bestandteile. Bedauerlicherweise werden so zwar die Tieftemperatureigenschaften verbessert, jedoch Härte und Steifigkeit normalerweise merklich verringert (siehe Tabelle II von Seite 47 des o.a. Aufsatzes von Rustad u.a.).

In der US-PS 3 915 937 von O'Shea wird ein für flexible Außenkörperteile von Kraftfahrzeugen geeignetes Elastomeres auf der Basis von Poly(oxypropylen)glykol beschrieben. Ein solches Material kann aus einem Polyol mit einem Molekulargewicht von etwa 1750 bis 2500, Methylen-bis(4-phenylisocyanat) und 1,4-Butandiol mit einem Molverhältnis von Butandiol zu Polyol von etwa 3,0:1 bis 9,0:1 hergestellt werden. Ein wesentlicher Aspekt dieser Entwicklung besteht darin, daß es höchst überraschend war, daß harte Elastomere mit den erforderlichen Hoch- und Tieftemperatureigenschaften aus Poly(oxypropylen)glykol hergestellt werden können.

2.

Obgleich die speziell erforderliche Rezeptur für ein Elastomeres auf der Basis von Poly(oxypropylen)glykol zur Erzielung der richtigen Kombination von Eigenschaften zuvor nicht beschrieben wurde, war eine Arbeit erschienen, in der ein ähnliches Konzept für flexible Autokörperteile unter Verwendung von Elastomeren auf der Basis von Polycaprolactondiol als Polyol angegeben wird. Diese Arbeit von F. E. Critchfield, J. V. Koleski und C. G. Seefried, Jr. wurde auf dem Automobile Engineering Meeting der Society of Automobile Engineers in Detroit, Michigan, 14.-18. Mai 1973 veröffentlicht. Unter Zusammenfassung ihrer Daten über Elastomere auf der Basis von Polycaprolactondiol stellten die Autoren fest, daß "für Kfz-Elastomeranwendungen die thermoplastischen Polyurethane auf der Basis von einem etwa $2000 \overline{M}_n$ Diol erwünschter sind, da sie im Anwendungsbereich eine geringere Modul/Temperatur-Abhängigkeit zeigen." Sie kamen auch zu der Schlußfolgerung, daß "offensichtlich bei ähnlichen Konzentrationen an hartem Segment das Molekulargewicht des weichen Segments des Urethanpolymeren einen größeren Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften hat als die Hartsegment-Sequenzen." Sie waren der Überzeugung, daß die einzigartigen Eigenschaften dieser Materialien als Ergebnis der Unverträglichkeit - im mikroskopischen Maßstab - zwischen den harten und weichen Segmenten anzusehen seien, wobei wiederum "die Unverträglichkeit sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß

709836/0767

. 9 .

das Molekulargewicht des weichen Segments so hoch ist, daß eine Nichtmischbarkeit im thermo-dynamischen Sinne mit dem harten Segment vorliegt."

Vollständig unabhängig von dieser zuletzt genannten Arbeit wurde übereinstimmend mit der oben genannten US-PS 3 915 937 gefunden, daß für die Herstellung von flexiblen Kfz-Außenkörperteilen geeignete Polyurethan-Elastomere durch Umsetzung einer Mischung erhalten werden können, die folgende Komponenten aufweist:

- (i) Ein polymeres Diol aus der durch Poly(oxypropylen)glykol und durch "äthylenoxid-beschlagenes" Poly(oxypropylen)glykol mit bis zu 10 Gew.% Äthylenoxid und einem Molekulargewicht von etwa 1750 bis etwa 2500 (vorzugsweise etwa 2000) gebildeten Gruppe;
- (ii) Methylen-bis-(4-phenylisocyanat);
- (iii) 1,4-Butandiol.

In dieser US-PS wurde der Einfluß des Polyol-Molekulargewichts auf die geforderten Eigenschaften aufgezeigt. Es wurde gezeigt, daß Polymere auf der Basis von MG 1000 Polyol beim Tieftemperaturstoß und beim Warmverformungstest versagen, während Polymere auf der Basis von MG 2000 Polyol bei beiden Prüfungen brauchbare Werte liefern. Es wurde gezeigt, daß der akzeptable Bereich

· 10 ·

des Polyol-Molekulargewichts bei 1750 bis 2500 liegt. Ein von einem MG 1500 Polyol hergestelltes Elastomeres war bezüglich des Tieftemperaturstoßes nicht akzeptabel, während ein Polymeres auf der Basis von MG 3000 Polyol verminderte physikalische Eigenschaften hatte. Letzteres Ergebnis wird einer so zeitigen Trennung von weichen und harten Phasen bei der Polymerisation, daß reaktive Endgruppen immobilisiert werden und so eine Kettenverlängerung verhindert wird, zugeschrieben.

Obgleich nun die in der US-PS 3 915 937 beschriebenen Polymeren brauchbar und mit vernünftiger Sorgfalt zu handhaben sind, haben sie doch einen gewissen Mangel, der in der geringen Wärmebeständigkeit bei Verarbeitungstemperaturen besteht. Bei normalem Gebrauch mag dieser Mangel kein ernsthaftes Problem bedeuten oder sogar unerkannt bleiben. Da jedoch Gelegenheiten bestehen können und auch bestehen, bei denen Material im Zylinder eines Extruders oder in einer Spritzgußmaschine über längere Zeiten hinweg bei erhöhten Temperaturen belassen wird, wäre eine überlegene Wärmestabilität für ein Material von Vorteil. Man könnte dann das Material in den erhitzten Maschinen während kurzer Abschaltungen belassen und dann den Betrieb ohne notwendige Reinigung oder Abfallbildung wieder aufnehmen. Zusätzlich wäre sichergestellt, daß keine minderen Teile in Folge von thermisch induzierten Zersetzungserscheinungen beim Elastomeren während des Prozesses erzeugt werden. Dies ist von besonderer Bedeutung,

709836/0767

wenn die Verwendung von "nachvermahlenem" bzw. Rücklaufmaterial gewünscht wird.

In der auf die Anmelderin zurückgehenden älteren Anmeldung von O'Shea vom 11. 9. 1975 (Docket F-5277) wurde gezeigt, daß Elastomere auf der Basis von Poly-(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykolen mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 % oder mehr eine beachtlich bessere Thermostabilität besitzen als solche auf der Basis von Polyolen mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 10 % oder weniger. Besonders bevorzugt waren Polyole mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 30 % oder mehr. Es wurde gefunden, daß diese Verbesserung der Thermostabilität ohne erheblichen Schaden für die bei Anwendung für flexible Kfz-Körperteile wesentlichen Eigenschaften erreicht werden kann. Tatsächlich scheinen leicht bessere Festigkeitseigenschaften aus der Verwendung von Polyolen mit höherem Äthylenoxidgehalt zu resultieren.

Es wurde nun gemäß der Erfindung festgestellt, daß sich diese Verbesserung auf Polymere auf der Basis von Blends von (a) Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykolen mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 % oder mehr, gemischt mit (b) "bepfropften" Polyolen erstreckt, die durch die in situ Polymerisation von einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem

. 12.

Poly(oxypropylen)- und/oder Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit weniger als 15 Gew.% Oxyäthylengruppen erhalten werden. Bevorzugte Glykole (a) sind solche mit Molekulargewichten von 1500 bis etwa 4000 und mit 15 bis 50 Gew.% Oxyäthylengruppen. Besonders bevorzugte Glykole (a) sind Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykole mit 25 bis 50 % Oxyäthylengruppengehalt.

Solche Polymeren auf der Basis von gemischtem Polyol bieten zusätzliche überraschende Vorteile in der Weise, daß die resultierenden Elastomeren eine verbesserte Verarbeitbarkeit und Formbarkeit besitzen, die weitgehend von der Tatsache herrührt, daß sie einen unerwartet höheren Modul aufweisen und bei erhöhten Temperaturen härter sind als bislang vorgeschlagene Zusammensetzungen. Diese unerwarteten Verbesserungen können für eine wirtschaftlichere Formung von Teilen unter Anwendung kürzerer Zyklen von Bedeutung sein.

Die vorliegende Erfindung kann daher folgendermaßen beschrieben werden:

Für die Herstellung von flexiblen Kfz-Außenkörperteilen geeignete Polyurethan-Elastomere können durch Umsetzung einer Mischung erhalten werden, die:

- (a) ein Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bis etwa 4000

709836/0767

. 13 .

und mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 bis 50 Gew.%;

- (b) ein "bepropftes" Polyol mit einem Molekulargewicht von etwa 2500 bis etwa 4500, das durch die in situ Polymerisation von einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem Poly(oxypropylen)- und/oder Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit weniger als 15 Gew.% Oxyäthylengruppen erhalten wird;
- (c) Methylen-bis(4-phenylisocyanat); und
- (d) 1,4-Butandiol

aufweist.

Zur Untersuchung der Wärmebeständigkeit wurde die folgende Prüfung konzipiert: Polymerproben wurden zu Platten von 7,62 x 10,16 x 0,178 cm in einem Einzelformhohlraum mit einer 14,2 g "Newbury"-Spritzgußmaschine mit Zylinder- und Düsentemperaturen von 204,4 bis 221,1°C geformt. Nach Formung mehrerer Stücke wurde das Material im Zylinder der Maschine 20 Minuten in der Wärme stehengelassen. Danach wurde eine weitere Formung durchgeführt. Die Zugfestigkeit der mit und ohne Wärmebehandlung geformten Proben wurde nach den üblichen ASTM Verfahren gemessen. Bei diesem Test bei etwa 204,4°C be-

14.

halten typische Elastomere gemäß der Erfindung zumindest doppelt soviel von ihrer ursprünglichen Zugfestigkeit wie ähnliche Elastomere, bei denen (a) fortgelassen oder (a) durch ein Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 10 % oder weniger gebildet wird.

Die erfindungsgemäßen Elastomeren genügen den Anforderungen, die an flexible Außenkörperteile von Kraftfahrzeugen gestellt werden. Sie haben eine Härte von etwa 40 bis 55 Shore D, vorzugsweise 45 bis 50 Shore D. Sie besitzen eine Dehnung über 300 % und eine Zugfestigkeit von etwa 211 kg/cm^2 oder mehr und eine Form C Reißfestigkeit von 89 kg/cm (500 pli) oder mehr.

Aus diesen Elastomeren hergestellte lackierte Teile blieben bei einem 8,04 kmh (5 MPH) Stoß bei $-6,7^\circ\text{C}$ intakt. Zur Simulierung der bei einem 8,04 kmh Stoß bei $-28,9^\circ\text{C}$ auftretenden dynamischen Bedingungen wurde ein Fallgewichtstestsystem entwickelt. Die Prüfeinheit bestand im wesentlichen aus einem vertikalen Führungsrohr, einem angepaßten Fallgewicht und zugehöriger Instrumentierung.

Die zu prüfenden Polymeren wurden zu $5,08 \times 15,24 \times 2,03 \text{ cm}$ Proben geformt, die in einer Klimakammer von $-28,9^\circ\text{C}$ konditioniert und dann in zwei Schlitzen mit

709836/0767

A

7,62 cm Abstand derart befestigt wurden, daß die Probe ein umgekehrtes "U" mit einer Gesamtbiegehöhe von 5,08 cm bildete. Die Probe wurde einem Stoß in der Mittellinie mit einer Kraft von 6,91 mkg durch ein mit 8,04 kmh bewegtes Gewicht ausgesetzt. Die Fallhöhe über dem oberen Ende der Probe betrug 96,5 cm. Als Fallgewicht diente ein 45,7 cm langer Zylinder mit einem Gewicht von 7,25 kg bei einem Durchmesser von 6,35 cm über eine Länge von 41,9 cm und einer Verjüngung zu einem abgestumpften Ende hin, das die Aufprallfläche bildete.

Polymere mit unangemessener Tieftemperaturschlagfestigkeit zerbrachen ohne Ausnahme bei diesem Test. Dieser Test steht in vernünftiger Beziehung zu den Prüfungen der Kfz-Hersteller, bei denen Teile in Originalgröße hergestellt und an einem Wagen oder Teil eines Wagens montiert werden. Nach Abkühlung auf $-28,9^{\circ}\text{C}$ wird das originalgroße Teil von einem Pendelgewicht getroffen, das sich mit 8,04 kmh bewegt.

Aus den vorliegenden Elastomeren hergestellte Teile widerstanden auch ohne nachteilige Schrumpfung oder Verformung Lackierofentemperaturen von $121,1^{\circ}\text{C}$. Zur Feststellung der Warmverformungseigenschaften von Materialien wurde ein Durchbiegefestigkeitstest (O'S Wärmetest) entwickelt. Die Apparatur umfaßte eine Einspannvorrichtung zur Halterung einer 5,08 x 15,24 x 0,203 cm Spritzgußprobe in einer Horizontalebene. Die Probe ragte 10,16 cm

16-

über die Kante der Klammer hinaus. Einspannvorrichtung und Probe wurden dann 0,5 Stunden lang in einen auf 121,1°C vorgeheizten Ofen gebracht. Als Durchhang wird die Höhendifferenz zwischen dem Probenende und der Horizontalebene vor und nach der Wärmebehandlung gemessen. Erfahrungen mit Materialien, die für Kfz-Hersteller akzeptierbar sind, haben gezeigt, daß Polyurethan-Elastomere mit einem Durchhang von weniger als 5,08 cm bei dieser Prüfung ein befriedigendes Verhalten im Einbrennofen zeigen, der zur Härtung von lackierten großen Kfz-Teilen dient. Die vorliegenden Elastomeren genügen diesem Test.

Das gemäß der Erfindung benutzte Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol(a) kann entweder ein "beschlagenes" Polyol sein, bei dem ein Poly(oxypropylen)glykol weiter mit Äthylenoxid umgesetzt worden ist unter Bildung von Oxyäthylengruppenblöcken an jedem Ende des Polyols oder ein mehr willkürliches Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol, bei dem die Propylenoxid- und Äthylenoxidreaktanten gemeinsam oder in alternierenden Portionen eingeführt sind. Die Herstellung beider Typen von Polyol wird in "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Teil I. Chemistry, von J.H. Saunders und K.C. Frisch, Interscience, New York, 1962, Seiten 36-37 beschrieben. Die Technik des "Beschlagens" wird ferner in "Advances in Urethane Science and Technology" von K. S. Frisch und S. L. Reegan, Technomic Publishing Company, Westport, Conn. 1973,

709836/0767

. 77.

Seiten 188-193 beschrieben. Der Oxyäthylengruppengehalt ist unabhängig von der Position im Polyol ein Hauptfaktor bezüglich der verbesserten Wärmebeständigkeit.

Der Oxyäthylengruppengehalt des Polyols (a) kann von 15 bis 50 %, vorzugsweise 25 bis 50 % reichen, wobei die höheren Gehalte für die höher_molekularen Polyole bevorzugt werden. Bei einem MG 2000 Polyol liegt der bevorzugte Oxyäthylengruppengehalt bei 25 bis 45 %. Das angewandte Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol (a) hat, wie angegeben, ein Molekulargewicht von etwa 1500 bis etwa 4000.

Die für ein Aufpfropfen auf Poly(oxypropylen)- und/oder Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol brauchbaren äthylenisch ungesättigten Monomermaterialien zur Herstellung des Polyols (b) sind im Fachbereich bekannt und zu ihnen gehören die Kohlenwasserstoffmonomeren wie Butadien, Isopren, 1,4-Pentadien, 1,6-Hexadien, 1,7-Octadien, Styrol, alpha-Methylstyrol, Isopropylstyrol, Butylstyrol, Phenylstyrol, Cyclohexylstyrol, Benzylstyrol und dergleichen; substituierte Styrole wie Chlorstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, Bromstyrol, Fluorstyrol, Trifluormethylstyrol, Jodstyrol, Cyanostyrol, Nitrostyrol, N,N-Dimethylaminostyrol, Acetoxystyrol, Methyl-4-vinylbenzoat, Phenoxystyrol, p-Vinyl-diphenylsulfid, p-Vinylphenyl-

- 18 -

phenyl-oxid und dergleichen, die acrylischen und substituiert-acrylischen Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxyäthylmethacrylat, Methylmethacrylat, Cyclohexyl-methacrylat, Benzyl-methacrylat, Isopropyl-methacrylat, Octyl-methacrylat, Methacrylnitril, Methyl-alpha-chloracrylat, Äthyl-alpha-äthoxyacrylat, Methyl-alpha-acetaminoacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, alpha-Chloracrylnitril, N,N,-Dimethylacrylamid, N,N-Dibenzylacrylamid, N-Butylacrylamid, Methacrylylformamid und dergleichen; die Vinylester, Vinyläther, Vinylketone etc. wie Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylalkohol, Vinylbutyrat, Isopropenylacetat, Vinylformiat, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylmethoxyacetat, Vinylbenzoat, Vinyljodid, Vinyltoluol, Vinyl-naphthalin, Vinylbromid, Vinylfluorid, Vinylidenbromid, 1-Chlor-1-fluoräthylen, Vinylidenfluorid, Vinylmethyläther, Vinyläthyläther, Vinylpropyläther, Vinylbutyläther, Vinyl-2-äthylhexyläther, Vinylphenyläther, Vinyl-2-methoxyäthyläther, Methoxybutadien, Vinyl-2-butoxyäthyläther, 3,4-Dihydro-1,3-pyran, 2-Butoxy-2-vinyloxy-diäthyläther, Vinyl-2-äthylmercaptoäthyläther, Vinylmethylketon, Vinyläthylketon, Vinylphenylketon, Vinyläthylsulfid, Vinyläthylsulfon, N-Methyl-N-vinyl-acetamid, N-Vinyl-pyrrolidon, Vinylimidazol, Divinylsulfid, Divinylsulfoxid, Divinylsulfon, Natriumvinylsulfonat, Methylvinylsulfonat, N-Vinyl-pyrrol und dergleichen; Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Malein-

709836/0767

säure, Crotonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Monomethylitaconat, 1-Butylaminoäthyl-methacrylat, Dimethylaminoäthyl-methacrylat, Glycidylacrylat, Allylalkohol, Glycolmonoester von Itaconsäure, Dichlorbutadin, Vinyl-pyridin, und dergleichen. Bevorzugte Materialien sind die Vinylarylmomeren (speziell Styrol und alpha-Methylstyrol), die Acrylnitrile (speziell Acrylnitril und Methacrylnitril) und die Alkylalkenoat-Ester (speziell Methyl- und Äthylacrylat und -methacrylat). Reaktionsbedingungen und Radikal-Katalysatoren, die bei der Pfropfungsreaktion angewandt werden können, werden in der oben genannten US-PS 3 383 351 Spalte 4, Zeilen 15 bis 50 beschrieben. Die Mengen an im Pfropf-Polyol (b) polymerisiertem Monomeren reichen von 5 bis 50 Gew.%, wie aus der obigen US-PS, Spalte 10, Zeilen 2 bis 3 hervorgeht. Die bevorzugte Konzentration liegt bei etwa 10 bis 30 %. Das Molekulargewicht des Poly(oxypropylen)- und/oder Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykols, auf die das Monomere zur Erzeugung von Polyol (b) aufgepfropft wird, variiert von 2000 bis 4000, wobei bevorzugte Molekulargewichte bei etwa 2500 bis etwa 3000 liegen. Das zur Herstellung des Pfropfprodukts (b) angewandte Glykol wird unter (i) Poly(oxypropylen)glykol, (ii) Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit bis zu 15 % Oxyäthylengruppen (die, wie oben angegeben ist, entweder willkürlich oder durch "Beschlagen" eingeführt sind) oder (iii) einer Mischung von (i) und (ii) in irgendwelchen gewünschten Mengenverhältnissen (von z.B.

- 20 -

90:10; 50:50; 10:90 usw.) ausgewählt.

Das erfindungsgemäß angewandte Verhältnis von (a) Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol zum (b) mit äthylenischem Monomeren gepropften Polyol reicht von etwa 10/90 bis 90/10 (in Gewicht) mit bevorzugten Verhältnissen von etwa 80/20 bis 40/60.

Das Molverhältnis des Kettenverlängerers (d) zum Polyol [(a) plus (b)], das angewandt werden kann, hängt vom mittleren Molekulargewicht der Polyolmischung ab und liegt üblicherweise bei 6:1 bis 12:1. Es reicht von 6:1 für eine Polyolmischung mit einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 12:1 für eine MG 4000 Polyolmischung. Beispielsweise reicht das Molverhältnis von Kettenverlängerer (d) zum Polyol für eine Polyolmischung mit einem mittleren Molekulargewicht von 2800 von 5:1 bis etwa 9:1, wobei 6,0:8,0 bevorzugt werden. Das zur Herstellung der flexiblen Thermoplaste angewandte NCO/OH-Verhältnis kann von 0,95 bis 1,10 reichen, wobei 1,00 bis 1,05 bevorzugt werden.

Ein Katalysator kann nach Wunsch angewandt oder nicht angewandt werden. Einige Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, Triäthylamin, Triäthylendiamin (Dabco), N,N'-Bis(2-hydroxypropyl)-2-methyl-piperazin, Dimethyläthanolamin,

709836/0767

tertiäre Aminoalkohole, tertiäre Esteramine, Stannooctoat, Dibutylzinndilaurat und dergleichen.

Polyurethan-Thermoplaste gemäß der Erfindung können unter Anwendung entweder einer Präpolymertechnik oder einer Technik in einem Arbeitsgang (masterbatch) hergestellt werden. Das Präpolymere wird durch Umsetzung einer organischen Polyhydroxylverbindung, die durch eine Mischung von (a) einem Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol und (b) einem mit äthylenischem Monomeren gepfropften Poly(oxypropylen)- und/oder Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol gebildet wird, mit einem organischen Poly-isocyanat, z.B. Methylen-bis(phenylisocyanat) unter Bildung eines Präpolymeren mit Isocyanatendgruppen erzeugt. Das Präpolymere wird dann mit einer äquivalenten Menge eines niedermolekularen Polyol-Kettenverlängerers behandelt, der durch 1,4-Butandiol gebildet wird und zur Herbeiführung einer "Härtung" auf erhöhte Temperaturen erhitzt. Für das Einzeldurchgangs- oder Masterbatch-System werden Polyhydroxylverbindungen, Kettenverlängerer und Polyisocyanat gleichzeitig zusammen bei mäßigen Temperaturen vermischt und dann bei erhöhten Temperaturen gehärtet.

Flexible Polyurethan-Thermoplaste auf der Basis von Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol allein besitzen gute physikalische Eigenschaften sowie eine gute

-22-

Wärmebeständigkeit. Dieser Urethantyp ist jedoch nicht ganz so attraktiv auf dem Gebiet der Verarbeitbarkeit und Formbarkeit. Insbesondere besitzen diese Polyurethane einen relativ niedrigen Modul (siehe Beispiel 1, Tabelle 1) und sind so schwierig auszuformen, wenn sie zu großen komplizierten Gegenständen im Spritzgußverfahren verarbeitet werden.

Polyurethane von styrol-acrylnitril-bepfropftem Poly(oxypropylen)-glykol erweisen sich auf der anderen Seite als mäßig thermostabil (siehe Beispiel 1, Tabelle II). Bedauerlicherweise sind die physikalischen Eigenschaften dieser Polyurethane nach einer normalen Wärmebehandlung bei 204,4°C (für 20 Minuten) schlechter und werden bei 221,1°C (für 20 Minuten) nahezu vollständig beseitigt.

Unerwarteterweise zeigen die flexiblen Polyurethan-Thermoplaste gemäß der Erfindung, die aus Mischungen oder Blends von (a) Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol und (b) mit äthylenischem Monomeren bepfropftem Poly(oxypropylen)- und/oder Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol erhalten werden, eine überraschend einzigartige Kombination von Eigenschaften, die weder Polyurethane auf der Basis von (a) Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol noch auf der Basis von bepfropftem Polyol besitzen. Flexible Polyurethan-Thermoplaste gemäß der

709836/0767

Erfindung besitzen eine einzigartige Kombination von Eigenschaften wie hohe Zugfestigkeit, hohe Reißfestigkeit, hohe Dehnung, gute Hochtemperaturbeständigkeit und Nieder-temperaturflexibilität, hohe Elastizität, ausgezeichnete Verarbeitbarkeit, gute Formbarkeit und Anstreichbarkeit und die Ausgangsmaterialien sind nicht teuer. Flexible Polyurethan-Thermoplaste gemäß der Erfindung können glatt be- bzw. verarbeitet und leicht zu großen komplizierten Gegenständen gegossen bzw. geformt werden.

Beispiel I

Sieben Polyurethan-Thermoplast-Elastomere, und zwar eines mit einem MG 2000 Polyol mit 45 Gew.% Äthylenoxid, eines von einem MG 3500 bepfropften Polyol (mit ~10 Gew.% Einheiten von jedem : Styrol und Acrylnitril) und fünf Materialien von der Mischung von den beiden obigen Polyolen wurden in folgender Weise hergestellt:

Elastomeres A

236 Teile eines mit 45 Gew.% Äthylenoxid "beschlagnen" MG 2000 Poly(oxypropylen)glykols ("Poly G-X 427" [®] der Olin Corp.) wurden im Vakuum (etwa 3 Torr; 1 Std) bei 100°C getrocknet. Das Polyol wurde dann auf 48,9°C unter einer Abdeckung durch trockenen Stickstoff abge-

kühlt und mit 192 Teilen 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) versetzt. Die Mischung wurde 1 Stunde lang unter Stickstoff auf 80°C erhitzt zur Bildung eines Präpolymeren mit Isocyanatenden mit einem Aminäquivalentgewicht von 332.

Zu 400 Teilen des Präpolymeren von 110°C wurden 54 Teile 1,4-Butandiol von 60°C hinzugegeben. Die Probe wurde 0,5 bis 1,0 Minuten gut durchmischt und dann in eine offene Form von 30,5 x 30,5 x 1,27 cm gegossen und 20 Minuten lang bei 162,8°C gehärtet.

Das Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat im endgültigen Polymeren lag bei 1/5,5/6,5.

Elastomeres B

Unter Anwendung der gleichen Verfahrensweise wie für das Elastomere A wurden 210 Teile eines MG 3500 Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykols mit einem Gehalt von etwa 12 Gew.% Oxyäthylengruppen, bepfropft mit etwa 10 Gew.% (jeweils) Styrol und Acrylnitril ("Niax 24-32"® der Union Carbide Corporation) mit 106 Teilen 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) umgesetzt. In ähnlicher Weise wurden 300 Teile des Präpolymeren mit 30,5 Teilen 1,4-Butandiol gehärtet.

709836/0767

Das Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat im endgültigen Polymeren lag bei 1/6/7.

Elastomeres C

Das Herstellungsverfahren des Elastomeren A wurde wiederum zur Herstellung eines Elastomeren C angewandt, indem 280 Teile eines MG 2000 Poly(oxypropylen)glykols mit einem Gehalt von 45 Gew.% Äthylenoxid und 210 Teile eines MG 3500 Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykols mit einem Gehalt von etwa 12 Gew.% Oxyäthylengruppen, bepfropft mit etwa 10 Gew.% (jeweils) Styrol und Acrylnitril (Niax 24-32[®]) miteinander vermischt und getrocknet wurden. Die Polyolmischung wurde dann mit 400 Teilen 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt zur Bildung eines Präpolymeren mit Isocyanat-Endgruppen. Zu 900 Teilen Präpolymer von 110°C wurden 123 Teile 1,4-Butandiol hinzugegeben. Das Polymere wurde 20 Minuten lang bei 162,8°C gehärtet. Das Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat im endgültigen Polymeren lag bei 1/7/8.

Die resultierenden Polymeren (A, B und C) wurden dann zu Würfeln zerkleinert, 2 Stunden lang bei 110°C getrocknet und durch Spritzguß entweder zu 5,08 x 0,318 x 0,318 cm Zugstäben in einer Form mit vier Hohlräumen oder zu Platten von 7,62 x 10,16 x 0,203 cm mit einer

14,18 g "Newbury"-Spritzgußmaschine bei Zylinder- und Düsentemperaturen von 204,4°C bis 221,1°C verarbeitet. Für den Wärmestabilitätstest wurde die Polymerprobe im Zylinder der Maschine 20 Minuten lang bei erhöhter Temperatur belassen. Die physikalischen Eigenschaften wurden an Proben ermittelt, die mit dieser Wärmebehandlung und ohne dieselbe ausgeformt wurden. Die Eigenschaften der Elastomeren A, B und C sind in Tabelle I zusammengefaßt und die Wärmebeständigkeit der Elastomeren A, B und C wird in Tabelle II (ausgedrückt in Festigkeitseigenschaften) wiedergegeben.

Tabelle I

Physikalische Eigenschaften der Elastomeren von Beispiel I

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Härte (Shore D)	45	45	45
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	84,4 (1200)	110,4 (1570)	132,1 (1880)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	147,7 (2100)	197 (2800)	204 (2900)
% Dehnung	450	420	440
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	267,2 (3800)	274,2 (3900)	288,3 (4100)
Form C Reißfestigkeit in kg/cm (pli)	134 (750)	142,9 (800)	160,8 (900)
-28,9°C Aufprall	ok	-	ok
Wärmedurchbiegungstest	ok	-	ok

709836/0767

Tabelle IIPhysikalische Eigenschaften der Elastomeren von Beispiel I
nach Wärmebehandlung

	<u>Elastomer A</u>	<u>Elastomer B</u>	<u>Elastomer C</u>
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	254,4 (3620)	76,2 (1084)	267,2 (3800)
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	80,8 (1150)	65,4 (931)	142,8 (2032)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	144,2 (2050)	-	212 (3016)
Dehnung (%)	400	167	420

Tabelle II zeigt die Werte für das Elastomere A nach 20 Minuten Wärmebehandlung bei 204,4°C. Dieses Polymere hatte eine sehr geringe Viskosität bei 221,1°C. Das Elastomere B wurde 20 Minuten lang bei 204,4°C wärmebehandelt. Dieses Polymere erwies sich als vollständig abgebaut nach 20 Minuten bei 221,1°C. Es konnte keine Probe geformt bzw. gegossen werden. Das Elastomere C wurde 20 Minuten lang bei 221,1°C wärmebehandelt.

Tabelle II zeigt deutlich die Vorteile des Elastomeren C gegenüber den Elastomeren A und B. Beispielsweise zeigt das Elastomere C einen weit höheren Modul (bessere Verfor-

mungsbeanspruchungseigenschaften) als das Elastomere A, während andere Eigenschaften gleichwertig oder besser sind. Aus Tabelle II geht die Thermoinstabilität des Elastomeren B hervor, während das Elastomere C selbst bei einer relativ höheren Temperatur wärmestabil war. Es ist auch zu bemerken, daß das Elastomere A beim Spritzgießen etwas klebte (zu weich war), während das Elastomere C ohne Schwierigkeit geformt werden konnte.

Vier weitere Polymere wurden auf der Basis der Polyolmischungen von mit (45 %) Äthylenoxid "beschlagenem" Poly(oxypropylen)glykol (EO-PPG) und von styrol-acrylnitril-bepfropftem Polyol (Graft PPG), wie für die Herstellung des Elastomeren C beschrieben, mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen hergestellt. Die Eigenschaften dieser Polymeren sind in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III

mit unterschiedlichen Verhältnissen erzeugte Elastomere

	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
EO-PPG/Graft PPG	80/20	70/30	50/50	33/67
Härte (Shore D)	44	47	45	46
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	99,2 (1410)	124,6 (1772)	134,3 (1910)	112,5 (1600)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	190 (2700)	192 (2730)	199,7 (2840)	180 (2560)
Dehnung (%)	440	450	430	450

709836/0767

- 27 -
- 29.

B 7241 2708267

	D	E	F	G
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	293 (4160)	282 (4010)	274 (3900)	260 (3700)
Form C Reißfestig- keit in kg/cm (pli)	152 (850)	178 (995)	129 (721)	145 (814)

Beispiel II

In diesem Beispiel wurde eine Polyolmischung von 130 Teilen eines MG 1510 Poly(oxypropylen)glykols mit 15 % Äthylenoxid und 130 Teilen des styrol-acrylnitrilbepfropften Polyols (wie in Beispiel I beschrieben) mit 216 Teilen 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) zur Bildung eines Präpolymeren mit Isocyanatenden umgesetzt. 470 Teile des Präpolymeren wurden dann mit 65 Teilen 1,4-Butandiol gehärtet. Das Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat im endgültigen Polymeren lag bei 1/6/7. Die physikalischen Eigenschaften des Elastomeren waren folgende:

Härte (Shore D)	48	
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	177	(2528)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	232,5	(3315)
Dehnung (%)	400	
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	273	(3890)
Form C Reißfestigkeit in kg/cm (pli)	149,5	(837)

709836/0767

Beispiel III

In ähnlicher Weise wie in Beispiel I (für Elastomer C) beschrieben wurde eine Mischung von 130 Teilen eines mit 30 Gew.% Äthylenoxid "beschlagenen" MG 1800 Poly-(oxypropylen)glykols und 130 Teilen eines mit je 10 Gew.% Styrol und Acrylnitril bepflropften MG 3500 Polyols (Niax 24-32) mit 222 Teilen 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) umgesetzt. Zu 475 Teilen Präpolymer wurden 67,3 Teile 1,4-Butandiol hinzugegeben. Das Polymere wurde 20 Minuten lang bei 162,8°C gehärtet. Das Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat im endgültigen Polymeren lag bei 1/7/8. Die physikalischen Eigenschaften des Polymeren waren folgende:

Härte (Shore D)	44	
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	164	(2328)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	235	(3337)
% Dehnung	370	
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	268	(3805)
Form C Reißfestigkeit in kg/cm (pli)	154	(862)

709836/0767

2708267

31.

Beispiel IV

Eine Mischung von 130 Teilen eines 30 % Äthylenoxid enthaltenden MG 3020 Poly(oxypropylen)glykols und 130 Teilen eines mit je 10 Gew.% Styrol und Acrylnitril bepfropften MG 3500 Polyols (Niax 24-32) wurde mit 200 Teilen 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) umgesetzt. Das Präpolymere (450 Teile) wurde dann mit 60,3 Teilen 1,4-Butandiol gehärtet unter Bildung eines Polyurethan-Thermoplast-Elastomeren. Das Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat im endgültigen Polymeren lag bei 1/9/10. Die physikalischen Eigenschaften des Elastomeren waren folgende:

Härte (Shore D)	43	
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	126	(1790)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	187	(2660)
Dehnung (%)	430	
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	218	(3100)
Form C Reißfestigkeit in kg/cm (pli)	124,6	(698)

Beispiel V

Eine Mischung von 130 Teilen eines MG 4000 Poly(oxypropylen)glykols mit 45 % Äthylenoxid und 130 Teilen eines mit je 10 Gew.% Styrol und Acrylnitril bepfropften

709836/0767

MG 3500 Polyols (Niax 24-32) wurde mit 177 Teilen 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) umgesetzt. 430 Teile Präpolymer wurden dann mit 54 Teilen 1,4-Butandiol umgesetzt zur Bildung eines Elastomeren mit einem Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat von 1/9/10. Die physikalischen Eigenschaften des Polymeren waren folgende:

Härte (Shore D)	40	
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	108	(1530)
300% Modul in kg/cm ² (psi)	169	(2400)
Dehnung (%)	430	
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	218	(3100)
Form C Reißfestigkeit in kg/cm (pli)	124,6	(698)

Beispiel VI

Dieses Beispiel zeigt die Anwendung eines unterschiedlichen Verhältnisses an aufgepfropftem Styrol und Acrylnitril auf Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol für die Herstellung von Polyurethanen gemäß der Erfindung. Dafür wurde eine Mischung von 150 Teilen eines MG 2000 Poly(oxypropylen)glykols mit 45 % Äthylenoxid und 150 Teilen eines MG 3480 Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykols mit 12 % Oxyäthylengruppen, bepfropft mit 5 %

709836/0767

Styrolmonomeren und 15 % Acrylnitrilmonomeren mit 207 Teilen 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) zur Bildung eines Präpolymeren mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt. 500 Teile Präpolymer wurden dann mit 60 Teilen 1,4-Butandiol gehärtet unter Erzielung eines Polymeren mit einem Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat von 1/6/7. Die physikalischen Eigenschaften des Polymeren waren folgende:

Härte (Shore D)	40
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	100 (1424)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	165 (2340)
Dehnung (%)	460
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	239 (3406)
Form C Reißfestig- keit in kg/cm (pli)	134 (750)

Beispiel VII

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Polyurethanen gemäß der Erfindung unter Anwendung einer Technik "in einem Arbeitsgang" bzw. Masterbatch-Technik.

Eine Mischung von 350 Teilen eines 45 % Äthylenoxid enthaltenden NG 2000 Poly(oxypropylen)glykols und 150 Teil-

len eines mit je 10 Gew.% Styrol und Acrylnitril bepfropften MG 3500 Polyols (wie in Beispiel I beschrieben) wurde 1 Stunde lang im Vakuum (ca. 3 Torr) bei 100°C getrocknet. Zu dieser Polyolmischung wurden 136 Teile 1,4-Butandiol hinzugegeben. Unter Aufrechterhaltung einer Temperatur der Mischung von 110°C wurden dann 431 Teile 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) von 60°C hinzugefügt. Die Mischung wurde 60 Sekunden lang gut durchmischt und dann auf eine offene Form (30,48 x 30,48 x 1,27 cm) gegossen und 20 Minuten lang bei 162,8°C gehärtet. Das Äquivalentverhältnis von Polyol/Kettenverlängerer/Diisocyanat im endgültigen Polymeren lag bei 1/7/8. Das Polymere wurde verarbeitet und durch Spritzguß geformt. Die physikalischen Eigenschaften des Polymeren sind nachfolgend zusammengefaßt:

Härte (Shore D)	45
100 % Modul in kg/cm ² (psi)	130 (1850)
300 % Modul in kg/cm ² (psi)	183 (2600)
Dehnung (%)	455
Zugfestigkeit in kg/cm ² (psi)	239 (3400)
Form C Reißfestig- keit in kg/cm (pli)	152 (850)

Die flexiblen Autokörperteile, die ein gewünschtes Endprodukt gemäß der Erfindung darstellen, werden durch Spritzguß unter Anwendung der bereits hergestellten Poly-

709836/0767

urethan-Thermoplast-Elastomeren als Formmaterial gefertigt. Das Polymere wird zu kleinen Würfeln oder Stücken verarbeitet, die für die Speisung von Spritzgußmaschinen geeignet sind. Unter Anwendung des gleichen vorgebildeten Materials kann ein Kfz-Teil auch durch Extrusionstechniken hergestellt werden, einschließlich der Profilextrusion und Extrusion von Bahnmaterial mit nachfolgender Vakuumformung. Außerdem können Kfz-Teile auch durch "Flüssigreaktionsformung (RIM)"-Techniken hergestellt werden, bei denen die Reaktanten rasch in eine Form eingespritzt werden, wo sie unter Bildung des geformten Thermoplast-Elastomergegenstandes direkt härten. Bei diesem "RIM"-Verfahren können Polyol, Kettenverlängerer und Diisocyanat in einer Stufe umgesetzt oder Polyol und Diisocyanat unter Bildung eines Präpolymeren vorangehend umgesetzt und dann zusammen mit dem Kettenverlängerer zur Bildung von Formkörpern gespritzt werden (Präpolymermethode).